

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001613

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C09K 19/08
C09K 19/30
C09K 19/34
G02F 1/1337

(21)Application number : 11-142461

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO
MERCK PATENT GMBH

(22)Date of filing : 21.05.1999

(72)Inventor : AUMAN BRIAN C
MELVIN P ZASMAN
BERND FIEBRANZ
EDGER BAUM

(30)Priority

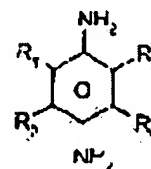
Priority number : 98 82623 Priority date : 21.05.1998 Priority country : US

(54) POLYIMIDE OPTICAL ORIENTED FILM FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY, DERIVED FROM 3,3',4,4'-BENZOPHENONETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE AND ORTHO-SUBSTITUTED AROMATIC DIAMINE

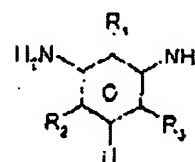
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide optical oriented film useful for a liquid crystal displaying device for a watch, a small calculator, a personal computer or the like by forming a structure comprising an aromatic tetracarboxylic dianhydride component, and a specific aromatic diamine component.

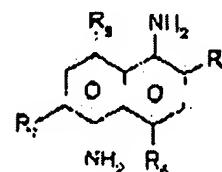
SOLUTION: The objective optical oriented film on which a liquid crystalline layer of an active matrix liquid crystalline displaying device is oriented after irradiation of polarized light comprises (A) aromatic tetracarboxylic dianhydride component comprising 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride preferably in the proportion of 50-100 mol.%, and (B) an aromatic diamine component comprising 80-100 mol.% at least one of aromatic diamines of a group of the formulas I to III (R1 to R4 are each a 1-4C alkyl; R5 to R8 are each H or a 1-4C alkyl), (preferably 2,3,5,6-tetramethyl-p-phenylenediamine, 2,4,6-trimethyl-m-phenylenediamine or the like).



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1613

(P2000-1613A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
C 0 9 K 19/08		C 0 9 K 19/08	
19/30		19/30	
19/34		19/34	
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	C 0 2 F 1/1337	5 2 5
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-142461

(22) 出願日 平成11年5月21日 (1999.5.21)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 0 8 2 , 6 2 3

(32) 優先日 平成10年5月21日 (1998.5.21)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(74) 代理人 10007/481

弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ用の、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物および
オルト置換芳香族ジアミンに由来するポリイミド光配向膜

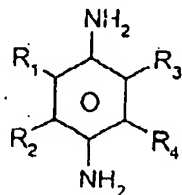
(57) 【要約】

【課題】 液晶ディスプレイ用としての、BTDA/D
AMまたはDADポリイミドからなるフォト配向層を提
供する。

【解決手段】 液晶ディスプレイ装置の液晶層を光配向
させるポリイミド配向膜を、3, 3', 4, 4'-ベンゾフ
ェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカ
ルボン酸二無水物成分と、芳香族ジアミン成分の全モル
量に基づき80から100モル%の、特定の芳香族ジア
ミンを含む芳香族ジアミン成分とを含有する構成とす
る。

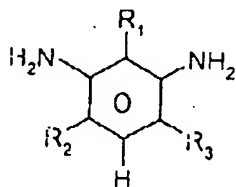
【特許請求の範囲】

【請求項1】 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、芳香族ジアミン成分の全モル量に基づき80から100モル%の、下記式(AI)から(AIII)



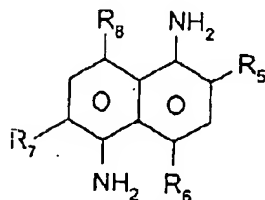
AI

【化2】



AII

【化3】



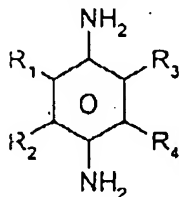
AIII

(式中、 R_1 から R_4 は、1から4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、同じでも異なってもよい R_5 から R_8 は、水素、および1から4個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但し R_5 から R_8 のうち少なくとも2つはアルキル基である)、偏光照射後の前記ポリイミド膜が、アクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置の液晶層を配向させることを特徴とするポリイミド光配向膜。

【請求項2】 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物成分が、50から100モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光配向膜。

【請求項3】 前記芳香族ジアミン成分が、90から100モル%の、式(AI)、(AII)、および(AIII)の少なくとも1つの芳香族ジアミンを含有することを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光配向膜。

【請求項4】 前記芳香族ジアミン成分が、DAD、D



AI

【化5】

I)の群の少なくとも1つの芳香族ジアミンを含む芳香族ジアミン成分とを含有するポリイミド光配向膜であって：

【化1】

AM、または2,4,6,8-テトラメチル-1,5-ジアミノナフタレンを含有することを特徴とする請求項1に記載のポリイミド光配向膜。

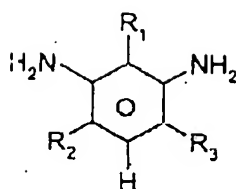
【請求項5】 アクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置であって、

(a) 対向する面を有する液晶層と；

(b) 前記液晶層の双方の面あるいは前記液晶層の一方の面上にある一組の電極と；そして

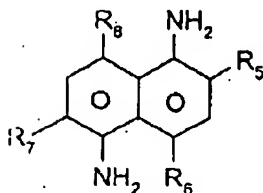
(c) 少なくとも一組の電極と前記液晶層との間にあるポリイミド光配向膜層であって、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、芳香族ジアミン成分の全モル量に基づき80から100モル%の、下記式(AI)から(AIII)の群の少なくとも1つの芳香族ジアミンを含む芳香族ジアミン成分とを含有し：

【化4】



AII

【化6】



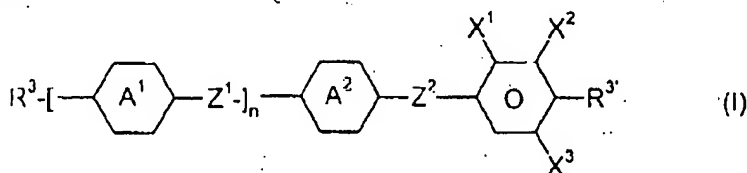
AIII

(式中、 R_1 から R_4 は、1から4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、同じでも異なってもよい R_5 から R_8 は、水素、および1から4個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但し R_5 から R_8 のうち少なくとも2つはアルキル基である)、このポリイミド配向膜により、前記液晶層の電圧保持比が95%を越えるところのポリイミド光配向膜層と、を含むことを特徴とするアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置。

【請求項6】 傾斜角が0から5度であることを特徴とする請求項5に記載のアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置。

【請求項7】 前記液晶層が、下記式(1)で表される少なくとも1つの化合物の混合物を含むことを特徴とする請求項5に記載のアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置：

【化7】



(I)

【式中、 R^3 は、1～12個の炭素原子を含有するアルキル基であり(このうち、更に、1個または2個の隣り合わない $-\text{CH}_2-$ 基を、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換できる)；

【化8】



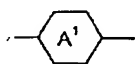
および

【化9】



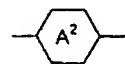
は、それぞれ独立して、トランス-1,4-シクロヘキセン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンであるか、もしくは

【化10】



および

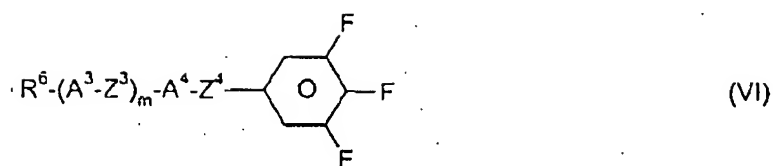
【化11】



のうち一方が、ピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、またはトランス-1,4-ジオキサソ-2,5-ジイルであり； Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して、直接結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ であり； X^1 、 X^2 、および X^3 は、それぞれ独立して、HまたはFであり； $R^{3'}$ は、 R^3 と同じか、または $\text{Q}-\text{Y}$ であり； Q は、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 、または直接結合であり； Y は、H、F、Cl、またはCNであり；そしてnは、0、1、または2である】。

【請求項8】 請求項5に記載のアクティブ・マトリックス液晶ディスプレイ装置であって、前記液晶層が、式(VI)の少なくとも1つの化合物の混合物を含む：

【化12】



〔式中、 R^6 は、Hか、もしくは、1～15個の炭素原子を有し、かつ置換されていないか、CNまたは CF_3 で単置換されているか、もしくはハロゲンで少なくとも単置換されているところのアルキルまたはアルケニル基であり（これらの基の中の1つ以上の CH_2 基は、それぞれ独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、

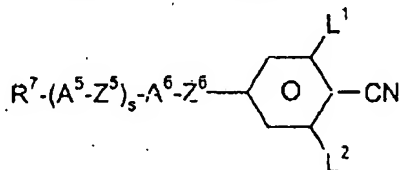
【化13】



$-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、または $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ により、O原子が互いに直接結合しないようにして置換されているてもよい）； A^3 および A^4 は、それぞれ独立して、

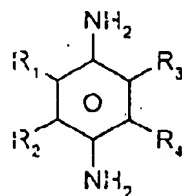
(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-シクロヘキシレン基であるか（このうち、更に、1つ以上の隣り合わない CH_2 基が、 $-\text{O}-$ および/または $-\text{S}-$ により置換されているてもよい）、

(b) 1,4-フェニレン基であるか（このうち、更に、1つまたは2つのCH基が、Nにより置換されてい



（式中、 L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、HまたはFであり； R^7 は、 R^6 について定義した通りであり； A^5 および A^6 は、それぞれ、 A^3 および A^4 について定義した通りであり； Z^5 および Z^6 は、それぞれ、 Z^3 および Z^4 について定義した通りであり、そしてsは、0、1、または2である）。

【請求項9】 液晶ディスプレイ用の配向層の製造方法であって、



【化16】

てもよい）、もしくは

(c) 1,4-ジシクロ(2,2,2)オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、および1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、からなる群より選ばれる基であって、

上記(a)および(b)の基は、1つまたは2つのフッ素原子で置換されていてもよく； Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立して、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、または単結合であるか、もしくは、 Z^3 および Z^4 基の一方は、 $-(\text{CH}_2)_4-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり；そしてmは、0、1、または2である〕、

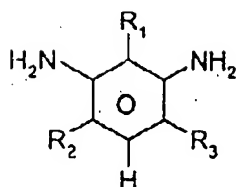
および/または、式(VII)の少なくとも1つの化合物を含むところの、請求項5に記載のアクティブマトリックス液晶ディスプレイ装置；

【化14】

a) 溶媒中で、実質的に等モル量の、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、式(AI)から(AIII)の群の少なくとも1つの芳香族ジアミンとを重合させることにより、ポリ(アミド酸)溶液を得る工程と；

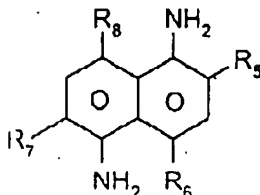
【化15】

AI



All

【化17】



AllI

(式中、 R_1 から R_4 は、1から4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、同じでも異なってもよい R_5 から R_8 は、水素、および1から4個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但し R_5 から R_8 のうち少なくとも2つはアルキル基である)；

b) 前記ポリ(アミド酸)溶液をイミド化して、ポリイミドを形成する工程と；

c) 前記ポリイミドを、インジウムスズ被覆板に塗布し、乾燥して、板上に層を形成する工程と；そして

d) このポリイミド層を、偏光させた電磁波に露光させる工程と、を含むことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTD A)、および、アミノ基に対するオルト位が1から4個の炭素原子を含有するアルキル基で置換されている、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(DAD)または2,4,6-トリメチル-m-フェニレンジアミン(DAM)のような、m-またはp-フェニレンジアミンか、もしくは1,5-ジアミノナフタレンに基づく、ポリイミド配向膜に関し、また、そのような配向膜を用いる液晶ディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ(LCD)装置は、電力の消費が非常に少ないことが必要なディスプレイや、その環境において、軽量で平たく、表面が平面的に見えることが求められるディスプレイにおいて、ますます重要視されている。たとえばLCDは、腕時計や小型計算機、パソコン、飛行機のコックピットで使用されるディスプレイ等のディスプレイ装置に使用される。

【0003】その最も単純な形態において、液晶ディスプレイ装置は、対向する面を有する液晶層と、液晶層の双方の面上にある一組の電極と、およびそれぞれの組の電極と液晶層との間にある配向層とからなっている。配向層を担持する電極は、典型的にはガラスまたはプラス

チックの基板により支持される。液晶分子の配向は、電極を支持するところの、たとえばガラス板やプラスチックシート、水晶板などの二つの基板の内側の平面に関し、表面傾斜角、または単に傾斜角といわれるある特定の角度で起こる。基板の内側は、通常、酸化インジウムスズ(ITO)から作られる一組の透明電極(導体)で被覆されている。この一組の電極は、たとえばエッチングにより、LCDで表示すべき情報とその駆動法に適合したパターンとなっている。TNまたはSTN方式を採用したディスプレイでは、液晶層の対向する面上に電極を設けて、それらのディスプレイ方式における液晶のスイッチングに必要な、主として垂直な電場を得る。TN方式は、たとえば、それぞれの画素に電気的に活性なスイッチング素子(たとえばTFEまたはダイオード)があることを特徴としている、いわゆるアクティブ・マトリックスTNディスプレイにおいて、広く活用されている。TNディスプレイは、たとえば、ラップトップ型のコンピュータのモニターに広く用いられている。別のディスプレイ方式としては、平面内スイッチング(IPS)方式がある。この方式では、一つの画素の電極が液晶層の同一面上にあり、スイッチングは、本質的に水平な電場、すなわち液晶面に対し本質的に平行な電場によって達成される。IPSディスプレイは、しばしば、活性素子(典型的にはTFE)のマトリックスによってアドレスされる。配向層を作る方法は、配向物質(有機ポリマー)を、溶液のキャスト(スピン塗布、ローラ塗布、浸漬、スプレー、プリントおよび/またはドクターブレード法)により基板上に塗布することで、もっとも容易に実施できる。溶媒の除去および/またはポリマー層の硬化の後、もっとも慣用的なディスプレイでは、通常は基板を布で一方にこする(ラビングする)か磨くかして、独特な光学配向を得る。双方の基板をラビングした後、基板を互いに0から360度回転させ；有機接着剤と、しばしば、基板の間に一定の厚みのある空間が隙間を保持するように適当なスペーサーを用いて基板同士を接着し；そしてさまざまな液晶材料混合物で満たす。この段階で、偏光膜および/または補正膜を、

積層法により基板の外表面に付ける。最後に、双方の基板について、電気的およびディスプレイについての設計に合ったやり方で、電気的な接続を行う。

【0004】現在、ラビングしたポリマー膜、すなわち配向方向および傾斜角を制御する膜は、あらゆるカテゴリーの液晶ディスプレイの製造で採用されている製造技術において主として使用されており、今日では、ポリイミドが、もっとも一般的に使用されている配向膜である。

【0005】しかしこの方法は、ほとんどのLCD、特にアクティブ・マトリックスで制御されたLCDの製造で必要な無塵条件には、ほとんど適さない。通常はヴェルヴェットのような布で覆われている、ラビング用のホイールやシリンドラに埃がついたりしないよう、またそれらから微細な粒子が出たりしないように、細心の注意を払わなくてはならない。埃がついたりくずが出たりすれば、液晶の向きがおかしくなり、不良品となってしまう。ラビング法で更に問題なのは、アクティブ・マトリックスの電子的スイッチングを損ねかねない静電気が発生することである。

【0006】液晶を配向させるのに採用されているもう一つの方法は、酸化ケイ素(SiO_2)のような無機物質を基板表面に斜め蒸着させるものである。しかしこの方法は、LCD、特にディスプレイ面積が比較的広いLCDの大量生産にはほとんど向いていない。なぜなら、真空下での基板の取り扱い、基板が大きい場合は特に難しいからである。そして更に、広い基板上で、均一な傾斜角を得ることも難しい。またもう一つ言及しなくてはならないが、斜め蒸着では、一般に、 30° ものかなり大きな表面傾斜角となってしまう、ほとんど実用には適さない。

【0007】慣用の配向制御技術は、たとえば、G.W. Gray編、Thermotropic Liquid Crystals, John Wiley & Sons, 1987, p.75から77のI. Sage, およびJournal of Applied Physics, Vol. 62(10), 1987, p. 4100-4108のJ. M. Gearyらにより概説されている。

【0008】これらの方法とは逆に、液晶の光配向には有意な利点がある。液晶の光配向は、光で処理するかまたは光に当てた配向面上で液晶を配向させることを特徴とする。ここでいう光という用語は、可視スペクトルの電磁波のみならず、それに隣接する波長領域、特にUV範囲の電磁波も含むものである。接触がなく、特に埃がつかない方法として、これは液晶ディスプレイの製造において非常に重要視される。

【0009】LCDにおけるLCの光配向については、M. Schadtら、Japanese Journal of Applied Physics 31, P. 2155 (1992)により、ポリケイ皮酸ビニルの光架橋を用いるやり方が提案されている。しかし、液晶の向きを変えることについてのこの物質の性能や、特に温度を上げた後の配向の安定性は、実際の用途では不十分で

あった。

【0010】更に、傾斜角およびその大きさは、最終的なLCD装置のさまざまな電気光学状態や電気光学特性において、非常に重要である。LCDの安定性、見やすさ、および信頼性は、いずれも傾斜角の大きさと安定性に関連がある。傾斜角は、高温と照明に対し安定でなくてはならないし、また傾斜角の大きさは、ディスプレイの作動寿命を延ばすために、長期の保存下で安定なものでなくてはならない。このことは、特に、液晶で満たしたセルの密封後または密封中における、ディスプレイの熱処理で得られる傾斜角の値に当てはまる。

【0011】液晶ディスプレイの液晶分子の配向方向および傾斜角を制御するのに用いるポリイミド膜は非常に薄く、一般に100から2000オングストロームのオーダーである。光配向層の場合、配向は、偏光した紫外光で照射することにより、ポリイミドポリマーの特殊な方向に誘導される。傾斜角は、あらかじめ決められた入射角で基板を照射することにより誘導される。得られる実際の傾斜角は、表面上で配列したポリマーと、得られる表面のエネルギー、そして照射角および照射強度と相關する。これらの変数に加えて、市販されている何百もの液晶組成物は、それぞれ、与えられた表面と独特の相互作用を呈する。しかし一般に、傾斜角の値を決める唯一のもっとも重要な要因は、この角度を制御するのに用いるポリイミド固有の性質である。小型テレビや腕時計に用いられているような、アクティブ・マトリックス(AM)TN LCDを含むねじれネマチック(TN) LCDでは、一般に、1から5度の比較的小さな傾斜角が必要である。超ねじれネマチック(STN) LCDでは、典型的には4から30度、特に5から15度の比較的大きな傾斜角が必要である。これに対し、IPSディスプレイでは、たとえば、DE第4000451号公報、EP第0588568号公報、およびEP第0644452号公報に記載されているように、0から5度、好ましくは0から2度の、かなり小さな傾斜角が必要とされている。

【0012】このように、液晶ディスプレイ用のポリイミド配向膜は、液晶分子の安定かつ予想可能な配向と、想定されている用途に適した傾斜角を含む、ある重要な性質を呈さなくてはならない。また、アクティブ・マトリックス液晶ディスプレイに関して、ポリイミド配向膜は、いわゆる電圧保持比(VHR)も高くなければならない。アクティブ・マトリックス電極層は、たとえば薄膜トランジスタ(TFT)や金属-絶縁体-金属(MIM)ダイオード、または像点に統合される金属-窒化ケイ素-酸化インジウム-スズ(MSI)ダイオードのような、非線状制御素子を含むものである。TNディスプレイでは、各像点が、制御サイクルの周期に応じて充電される特定の活性非線状素子に関し、容量性負荷を示す。このサイクルにおいて、制御された像点に加えられ

た電圧が、次の制御サイクルでまた像点に電圧がかかるまでわずかしき低下しないことは、きわめて重要である。像点に加えられた電圧の低下量の目安となるのが、制御されていない状態での像点にかかる電圧の低下量の、加えられた電圧に対する比として定義される電圧保

持比 (VHR) である。VHRの決定法は、たとえば、1989年にフライブルクで開催された

【0013】

【外1】

Conference Proceedings der Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle

(フライブルク液晶シンポジウム)

【0014】において、B. Riegerらにより発表されている。液晶の抵抗率のIPSディスプレイの性能に対する影響は、TNディスプレイにおける場合よりもより少ないと発表されている。しかし、IPSディスプレイは、VHRが低いかまたは比較的低い電気光学的システムではコントラストが不十分なため、低すぎるVHRで用いることができない。

【0015】アクティブ・マトリックス用としては、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)と、テトラカルボン酸二無水物成分としての3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と、そしてジアミン成分としての2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(DAD)に基づくポリイミド配向膜が、ラビング法とともに用いられている(EP特許出願第96115528号)。

【0016】IPSディスプレイ用の配向層は、たとえば、いずれもラビング法を採用しているEP0644452号公報、日本国特許公開第07-043716号公報、日本国特許公開第07-261180号公報、および日本国特許公開第07-261181号公報に開示されている。

【0017】典型的には、アクティブ・マトリックスディスプレイ用の配向層は、高い硬化温度を必要とせず、溶媒の除去のみが必要な、あらかじめイミド化された可溶性ポリイミドである。この文献に開示されているテトラカルボン酸二無水物の剛性からは、得られるポリイミドのいずれもが、この方法に典型的に用いられる溶媒中では必要な溶解度を有さないことが示唆されている。

【0018】1990年3月27日に発行された米国特許第4,912,197号公報は、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)に由来する、溶解度の高い、不透明から透明の芳香族ポリイミドを開示している。この芳香族ポリイミドは、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、および2,4,6-トリメチル-m-フェニレンジアミン(DAM)または

2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(DAD)で、部分的に置換することができる。

【0019】1996年7月2日に発行された米国特許第5,532,110号公報も、BTDAである程度置換できる、DAMまたはDADと6FDAに由来する光画像形成性ポリイミド被覆を開示している。このポリイミドは、マイクロエレクトロニクス用の被覆として用い、画像形成するよう露光させて選択的にエッチングを行い、パターンを形成させる。

【0020】1986年12月16日に発行された米国特許第4,629,777号公報は、オルト置換ジアミンとBTDA、特にDAMまたはDADとBTDAから調製した、放射線感受性のポリイミドを記載している。

【0021】1990年5月2日に発行されたEP第0365855号公報は、DADと、BTDAのようなテトラカルボン酸二無水物に由来するポリイミドを開示している。ラビングしたポリイミドは、LCD装置の配向層として用いられる。

【0022】

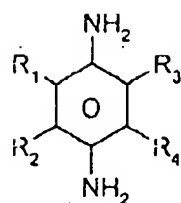
【発明が解決しようとする課題】しかし、上記文献には、液晶ディスプレイ用としての、BTDA/DAMまたはDADポリイミドからなる光配向層の開示は全くない。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶ディスプレイ装置の液晶層を光配向させるポリイミド配向膜を提供する。このポリイミド配向膜は、芳香族テトラカルボン酸二無水物成分の全モル量に基づき50から100モル%の、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、芳香族ジアミン成分の全モル量に基づき80から100モル%の、式(AI)から(AIII)の群の少なくとも1つの芳香族ジアミンを含む芳香族ジアミン成分とを含有するものであり：

【0024】

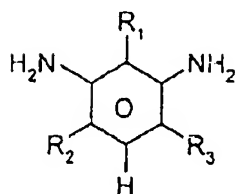
【化18】



AI

【0025】

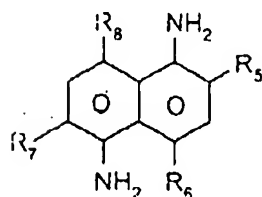
【化19】



AII

【0026】

【化20】



AIII

【0027】(式中、 R_1 から R_4 は、1から4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、同じでも異なってもよい R_5 から R_8 は、水素、および1から4個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但し R_5 から R_8 のうち少なくとも2つはアルキル基である)、このポリイミド配向膜により、前記液晶層の傾斜角が 0° から 5° の範囲となり、電圧保持比が95%より高く、好ましくは98%より高く、もっとも好ましくは99%より高くなる。

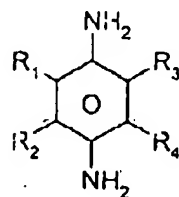
【0028】本発明の好ましい態様において、ポリイミド配向膜は、1から16個、好ましくは4から10個、もっとも好ましくは8から10個の炭素原子を含有するペンダント・アルキル基かフルオロアルキル基、またはペルフルオロアルキル基を含む追加の芳香族ジアミンを20モル%まで導入することにより、1度以上の一定の傾斜角を有する液晶層を提供するよう調整することもできる。

【0029】本発明は、更に、液晶ディスプレイ装置を提供するものであって、該液晶ディスプレイ装置は、

- (a) 対向する面を有する液晶層と；
- (b) 前記液晶層の双方の面あるいは前記液晶層の一方の面上にある一組の電極と；そして
- (c) 少なくとも一組の電極と前記液晶層との間にあるポリイミド配向膜層であって、芳香族テトラカルボン酸二無水物成分の全モル量に基づき50から100モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と、下記の群の成分から選ばれる芳香族ジアミンの全モル量に基づき80から100モル%の、式(AI)から(AIII)の芳香族ジアミンを含む芳香族ジアミン成分とを含有するポリイミド配向膜層；

【0030】

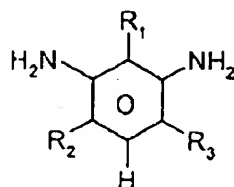
【化21】



AI

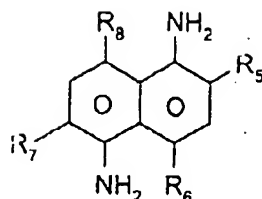
【0031】

【化22】



AII

【0032】



【0033】(式中、R₁からR₄は、1から4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、同じでも異なってもよいR₅からR₈は、水素、および1から4個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但しR₅からR₈のうち少なくとも2つはアルキル基である)と、を含むことを特徴とする液晶ディスプレイ装置を提供する。

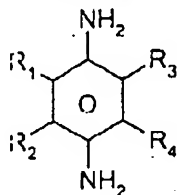
【0034】本発明の液晶ディスプレイは、0度から5度、好ましくは0から2度の傾斜角を有し、その角度が比較的高いLCD作動温度においても、また不都合な条件下で保存した後でも維持されることを特徴とするものである。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明の液晶ディスプレイ装置で光配向膜層として用いるポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物成分と芳香族ジアミン成分との重合イミド化反応生成物である。

【0036】この芳香族テトラカルボン酸二無水物成分は、50から100モル%、好ましくは60から100モル%、特に好ましくは70から100モル%の、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む。芳香族テトラカルボン酸二無水物成分は、その上、0から50モル%、好ましくは20から40モル%の、他のテトラカルボン酸二無水物か、またはテトラカルボン酸やそのエステル、またはその混合物のような、その他の官能性誘導体を含んでいてよい。

【0037】3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と組み合わせて用いることのできるテトラカルボン酸二無水物には、限定はないが、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフ



【0041】

【化23】

AIII

タレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、チオジフタル酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシベンゾイル)ベンゼン二無水物、ピロメリト酸二無水物、9,9-ビス(トリフルオロメチル)-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸二無水物、9-フェニル-9-(トリフルオロメチル)-2,3,6,7-キサンテンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシクロベンチル酢酸二無水物、およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物がある。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と組み合わせて用いるのに特に好ましいテトラカルボン酸二無水物である。

【0038】芳香族ジアミン成分と重合すべきテトラカルボン酸二無水物成分が、50モル%未満の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を含む場合、得られるポリイミドのフォトリソ性能は、非常に低くなりうる。

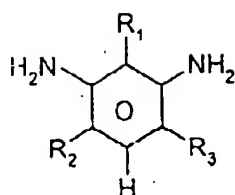
【0039】芳香族ジアミン成分は、80から100モル%、好ましくは90から100モル%の、式(AI)から(AIII)の少なくとも1つの芳香族ジアミンを含む：

【0040】

【化24】

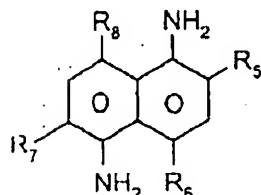
AI

【化25】



AII

【0042】



AIII

【0043】(式中、 R_1 から R_4 は、1から4個、好ましくは1または2個の炭素原子を含有する線状または分岐鎖のアルキル基であり、同じでも異なってもよい。 R_5 から R_8 は、水素、および1から4個、好ましくは1または2個の炭素原子を含有するアルキル基からなる群より選ばれるものであって、但し R_5 から R_8 のうち少なくとも2つはアルキル基である)。ジアミン(AI)から(AIII)の混合物を用いてもよい。

【0044】化合物(AIII)については、アルキル基がアミノ基に対しオルト位、すなわち R_5 および/または R_7 にあることが好ましい。

【0045】本発明に用いることのできる適切な芳香族ジアミンとしては、1,5-ジアミノナフタレン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラエチル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラプロピル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトライソプロピル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラブチル-p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトライソブチル-p-フェニレンジアミン、2,3-ジエチル-5,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジエチル-3,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2-エチル-3,5,6-トリメチル-p-フェニレンジアミン、3-エチル-2,6-ジメチル-5-プロピル-p-フェニレンジアミン、3-エチル-2,5-ジメチル-6-プロピル-p-フェニレンジアミン、6-ブチル-3-エチル-2-メチル-5-プロピル-p-フェニレンジアミン、および2,4,6-トリメチル-m-フェニレ

【化26】

ンジアミンがある。これらの芳香族ジアミンは、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。本発明に用いるのに好ましい芳香族ジアミンは、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(DAD)である。

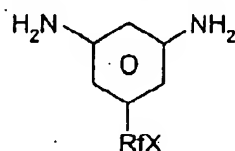
【0046】本発明の特に好ましい態様において、芳香族ジアミン成分は、更に、0から20モル%、好ましくは0から10モル%の、ある芳香族ジアミンモノマーを含んで、これにより超ねじれネマチック(STN)およびアクティブ・マトリックスディスプレイ(AMD)の配向に必要な3度以上の比較的大きな傾斜角を提供するようにしてもよい。

【0047】適切なジアミンモノマーとしては、1から16個、好ましくは4から10個、もっとも好ましくは8から10個の炭素原子を含有する線状または分岐鎖のアルキル、フルオロアルキル、またはペルフルオロアルキル基の少なくとも1つを含む芳香族ジアミンがある。

【0048】ここで、 RfX と省略する(式中、 Rf はペルフルオロアルキル鎖を表し、そして X は、その鎖中のペルフルオロ化された炭素原子の数を示す)ところの、たとえば、式(AIV)または(AV)を有する構造のような、いかなる介在原子もなしに芳香族ジアミン環に直接付いているフッ素化炭素原子鎖、すなわち $Ar-RfX$ を使用すると、適当な電圧保持比が大きな傾斜角とともに提供されるため、好ましい：

【0049】

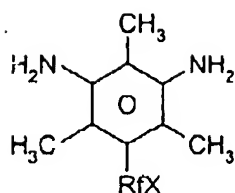
【化27】



AIV

【0050】

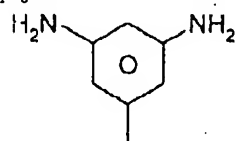
【化28】



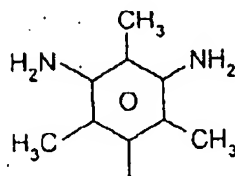
AV

【0051】(式中、Xは1から16、好ましくは8から10である)。

【0052】その他の場合では、RfX基は、次のような介在原子を通して、芳香族ジアミン環に非常に近接して付くことができる：Ar-O-CH₂-RfX、Ar-CH₂-RfX、Ar-C(CH₃)₂-RfX、Ar-CH₂O-(CH₂)₁₋₆-RfX、Ar-COO(C



【0054】



【0055】そしてXは1から16である)。

【0056】アルキル、フルオロアルキル、またはペルフルオロアルキル基を含有する芳香族ジアミンモノマーの具体例としては、限定はないが、5-ペルフルオロヘキシル-1,3-フェニレンジアミン、5-ペルフルオロオクチル-1,3-フェニレンジアミン、5-ペルフルオロデシル-1,3-フェニレンジアミン、5-ペルフルオロヘキシル-1,3-ジアミノメシチレン、5-ペルフルオロオクチル-1,3-ジアミノメシチレン、5-ペルフルオロデシル-1,3-ジアミノメシチレン、4'-トリフルオロメトキシフェニル-3,5-ジアミノベンズアミド、1-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンチル]-3,5-ジアミノベリゼン(diaminobenzene)、4-(1,1,1-トリヒドロペルフルオロウンデシルオキシ)-1,3-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ-1H,1H,2H,2H-ヘプタフルオロデシル安息香酸塩、3,5-ジアミノデシル安息香酸塩、および3,5-ジアミノヘキサデシル安息香酸塩がある。

【0057】芳香族または脂肪族モノアミンも用いることができるが、分子量を限定してしまうので、あまり好ましくない。たとえば、N-ドデシルアミン、ペルフルオロオクチル-3-アミノベンゼン、N-ヘキサデシルアミン、1-(4-アミノフェニル)ドデカン、および1-アミノ-3-ペルフルオロデシル-n-プロパンが

H₂)₂-RfX、Ar-CO-RfX、Ar-COO-C₆H₄-RfX、Ar-COO-C₆H₄-ORfX、Ar-CONH-C₆H₄-RfX、Ar-CONH-C₆H₄-ORfX、またはAr-CONH-RfX(式中、Arは、式(A1)または(A2)を有し：

【0053】

【化29】

A1

【化30】

A2

ある。

【0058】本発明のポリイミドの好ましい態様としては、55モル%より多く、より好ましくは80モル%より多く、もっとも好ましくは90モル%より多くの、テトラカルボン酸二無水物成分としてのBTDAと、芳香族ジアミン成分としての、好ましくはDADまたはDAMとを含むコポリマーがある。テトラカルボン酸二無水物としてのBTDAと、ジアミン成分としてのDAD、DAMまたは2,4,6,8-テトラメチル-1,5-ジアミノナフタレンのみを含むポリイミドホモポリマーも、本発明の光配向膜として用いることができる。

【0059】本発明の液晶ディスプレイは、電圧保持比が95%より高く、好ましくは97%より高く、より好ましくは98%より高く、もっとも好ましくは99%より高いことを特徴とする。こうした高い電圧保持比は、液晶ディスプレイ装置の比較的高い動作温度においても維持されるし、更に不利な条件下の保存においても維持される。

【0060】本発明のポリイミド配向膜は、実質的に等モル量の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を、50℃までの周囲室温で、溶媒としてのN-メチルピロリドンか、またはN,N-ジメチルアセトアミド中で溶液重合することにより調製してよい。

【0061】次いで、得られるポリ(アミド酸)溶液を、無水酢酸とピリジンを用い、約80℃までの室温で

化学的にイミド化するか、もしくは150℃から220℃、好ましくは180℃から200℃で加熱して熱的にイミド化することにより、イミド化する。このポリイミドを沈殿させ、濾別し、真空下で乾燥させる。次いで、これをガンマ-ブチロラクトン溶媒中に溶解し、スピン被覆により酸化インジウムスズ (ITO) 被覆ガラス板上に被覆し、そして150℃から220℃で1分から2時間、好ましくは180℃から200℃で30分から2時間乾燥して、ポリイミド被覆を形成する。このポリイミド被覆について、更に偏向させた電磁波、好ましくは紫外光を用いる照射処理を行い、本発明の配向制御膜を提供する。照射は、約10°から90°の角度で実施してよい。得られる配向層により提供されるVHRおよび傾斜角は、照射の角度、時間、および強度により大きく影響を受けることがある (たとえば、SID 97 Digest (1997) pp. 397-400, M. Schadt)。配向膜の厚みは、典型的には100から2000オングストロームの範囲であり、塗布するポリマー量や用いる被覆法を変えることにより調整することができる。

【0062】電極で覆われ、配向制御膜で被覆された一対のガラス板を、それぞれの配向膜が向かい合うよう互いに対向させ、回転させることによって、(たとえば偏向させた紫外光により誘導される) 2つの配向方向が互いに所定の角度を形成し、また間にスペーサーを挟む等の手段により、互いに結合して所定の空間を形成するようにする。たとえば、ZLI-4792 (ドイツ国所在のMerck KGaA社製) などのアクティブ・マトリックスTN液晶組成物か、もしくはMLC-6601およびMLC-6614 (ともにドイツ国所在のMerck KGaA社製) などのIPS液晶組成物で前記の空間を満たし、次いで満たされた穴を接着剤で密封する。

【0063】偏光子層を、双方のガラスの外側表面に配置する。2つの偏光子の偏向方向は、特定のセル構造に応じて互いに調整する。偏光子の配向は、たとえばEP特許第0131216号、EP特許第0260450号、およびDE第4000451号に記載されているが、その他の配向も採用することができる。アクティブ

・マトリックスで制御されたTNディスプレイおよびIPSディスプレイにおいて、この2つの方向は、互いに実質的に垂直であるか、または実質的に平行である。TNおよびSTNセルにおいて、液晶は、互いの方向が実質的に70°から360°である2つの配向層による液晶の配向にしたがって、層の厚みの中で旋状に配向する。TNディスプレイには、70°から120°のねじれ角度が特に好ましい。90°より大きいねじれ角度は、液晶混合物に適切なドーピング成分を加えることにより得ることができる。IPSディスプレイでは、液晶はねじれていてもよい (たとえば90°)、また初めての配向においてねじれていなくてもよい (たとえば0°)。

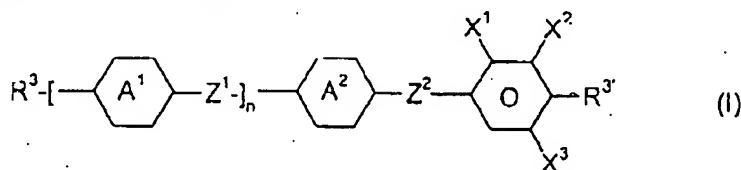
【0064】本発明の液晶光配向膜で特に好ましいのは、20モル%の2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、80モル%の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、および100モル%の2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミンに由来するポリイミドを含むものである。このポリイミドは、電圧保持比が98%超と非常に高く (ZLI-4792を含むTNセル内で、5分後に100℃で測定)、200Wの金属ハロゲン化物ランプ、およびUV偏向ホイルを用いた通常の投射条件下での安定傾斜角が0度 (これもZLI-4792で1時間後に150℃で再度測定) であり、また残留するDCは、0から50mVと低い (これもZLI-4792で測定)。

【0065】本発明の液晶ディスプレイに用いることのできる液晶混合物としては、超フッ素化材料 (SFM) に基づくアクティブ・マトリックスで制御されたねじれネマチックディスプレイ用の、電圧保持比の高い液晶混合物がある。

【0066】本発明に従ったLCDで用いる液晶混合物は、好ましくは、式(I)の少なくとも1つの化合物を含む:

【0067】

【化31】



【0068】[式中、R³は、1~12個の炭素原子を含有するアルキル基であり (このうち、更に、1個または2個の隣り合わない-CH₂-基を、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、または-CH=CH-で置換できる) ;

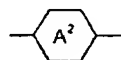
【0069】

【化32】

【0070】および

【0071】

【化33】



【0072】は、それぞれ独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンであるか、もしくは、

【0073】

【化34】



【0074】および

【0075】

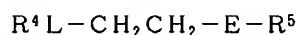
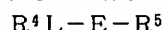
【化35】



【0076】のうち一方が、ビリミジン-2,5-ジイル、ビリジン-2,5-ジイル、またはトランス-1,4-ジオキサソ-2,5-ジイルであり；Z¹およびZ²は、それぞれ独立して、直接結合、-CH₂CH₂-, -COO-, -OCO-, -CH=CH-, または-C≡C-であり；X¹、X²、およびX³は、それぞれ独立して、HまたはFであり；R^{3'}は、R³と同じか、またはQ-Yであり；Qは、-CF₂-, -OCF₂-, -C₂F₄-, または直接結合であり；Yは、H、F、Cl、またはCNであり；そしてnは、0、1、または2である】。

【0077】本発明にしたがって用いられる液晶混合物における式(I)の1つ以上の化合物の割合は、好ましくは15重量%より多く、より好ましくは20重量%より多い。式(I)の1つ以上の化合物を40重量%より多く、より好ましくは50重量%より多く含む液晶混合物が、特に好ましい。

【0078】本発明にしたがって用いる液晶混合物は、



上記の式(II)および(III)では、LおよびEは同一でもよいし異なってもよく、またこれらはそれぞれ独立して、-Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe-, および-G-Cyc-, ならびにこれらの鏡像異性体からなる群より選ばれる2価の基である。Pheは置換されていないかまたはフッ素置換されている1,4-フェニレンであり、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレンかまたは1,4-シクロヘキセニレンであり、Pyrはビリミジン-2,5-ジイルかまたはビリジン-2,5-ジイルであり、Dioは1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルであり、そしてGは2-トランス(-1,4-シクロヘキシル)エチル、ビリミジン-2,5-ジイル、ビリジン-2,5-ジイル、または1,3-ジオキサソ-2,5-

好ましくはネマチック物質か、またはネマトジェニック(単方向性または同一方向性)物質から選ばれる追加の成分を含むことができる。より詳細には、この物質は、以下からなる群より選ばれる：アゾキシベンゼン、ベンジリデンアニリン、ビフェニル、テルフェニル、安息香酸フェニルまたはシクロヘキシル、シクロヘキサノカルボン酸フェニルまたはシクロヘキシル、シクロヘキシル安息香酸フェニルまたはシクロヘキシル、シクロヘキシルシクロヘキサノカルボン酸フェニルまたはシクロヘキシル、安息香酸シクロヘキシルフェニル、シクロヘキサノカルボン酸シクロヘキシルフェニル、シクロヘキシルシクロヘキサノカルボン酸シクロヘキシルフェニル、フェニルシクロヘキサン、シクロヘキシルビフェニル、フェニルシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキセン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン、1,4-ビス(シクロヘキシル)ベンゼン、4,4'-ビス(シクロヘキシル)ビフェニル、フェニルまたはシクロヘキシルビリミジン、フェニルまたはシクロヘキシルビリジン、フェニルまたはシクロヘキシルジオキサン、フェニルまたはシクロヘキシル-1,3-ジチアン、1,2-ジフェニルエタン、1,2-ジシクロヘキシルエタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルエタン、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン、1-シクロヘキシル-2-ビフェニルエタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルフェニルエタン、ハロゲン化されているかまたはハロゲン化されていないスチルベン、ベンジルフェニルエーテル、トラン、および置換されたケイ皮酸。これらの化合物の1,4-フェニレン基をフッ素化することもできる。

【0079】本発明に従った電気光学的システムで用いる液晶混合物は、式(II)から(V)を有する、1つ以上の誘電的に中性の化合物を含んでいてもよい：

(II)

(III)

-ジイルである。基LとEの一方は、Cyc、Phe、またはPyrであることが好ましい。EはCyc、Phe、またはPhe-Cycであることが好ましい。

【0080】本発明で用いる液晶は、式(II)および(III)（但し、この場合、LおよびEが、Cyc、Phe、およびPyrからなる群より選ばれる）の化合物から選ばれる1つ以上の成分を含むことが好ましい。また同時に、この1つ以上の成分は、式(II)および(III)（但し、この場合、基LおよびEの1つは、Cyc、Phe、およびPyrを含む群から選ばれ、他の基は、-Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe-, および-G-Cyc-からなる群より選ばれる）の化合物から選ばれる。所望であれば、この1つ以上の成分を、式(II)および(III)（但し、この場合、LおよびEは、-Ph

e-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe-, および-G-Cyc-からなる群より選ばれる)の化合物から選ぶ。

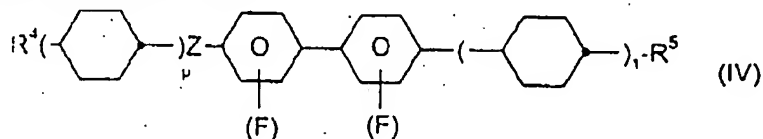
【0081】式(II)および(III)の化合物における R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、8個までの炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、またはアルカノイルオキシであることが好ましい。これらの化合物のほとんどにおいて、 R^4

および R^5 は互いに異なっており、 R^4 および R^5 の一方は、特にアルキル、アルコキシ、またはアルケニルである。

【0082】特に好ましいのは、以下の式(IV)および(V)、の誘電的に中性の化合物群である：

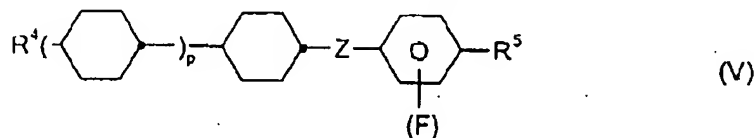
【0083】

【化36】



【0084】

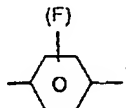
【化37】



【0085】【式中、 R^4 および R^5 は式(II)および(III)について記載した通りであり；Zは、直接結合か、または $-CH_2CH_2-$ であり；lおよびpは、それぞれ独立して0または1であり；そして

【0086】

【化38】



【0087】は、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、または2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンである】。

【0088】本発明に従った液晶混合物で用いる式(I)から(V)の化合物の重量割合は、0から50重量%であることが好ましく、特に0から40重量%であることが好ましい。

【0089】式(I)の液晶化合物(式中、YはH、F、またはClである)はSFM材料と定義され、YがCNである化合物はカルボニトリル化合物と定義される。

【0090】アクティブ・マトリックスにより制御された本発明のLCDは、SFM化合物に基づく液晶混合物を含むことが好ましい。特に好ましいのは、能動的にアドレスされたLCDであって、その液晶混合物が、少な

くとも40重量%、もっとも好ましくは60重量%以上の、式(I)の化合物(式中、Y=H、F、またはClである)の1つ以上を含むところのLCDである。本発明の活発に制御されたLCDの液晶混合物は、20重量%未満のカルボニトリル化合物を含むことが好ましく、10重量%未満のカルボニトリル化合物を含むことが特に好ましく、またカルボニトリル化合物を全く含まないことがもっとも好ましい。

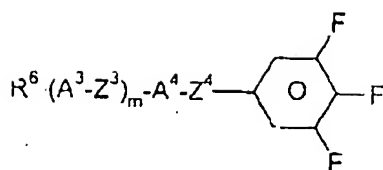
【0091】式(I)の液晶化合物と式(II)から(V)の液晶化合物は公知であり、たとえば、ドイツ国シュトゥットガルト3所在のHouben-Weylによる、Methoden der Organischen Chemie (有機化学の手法)に記載してあるような、それ自体が公知である方法により調製する。

【0092】本発明で用いる具体的な液晶混合物としては、たとえば、米国特許第4,302,352号、米国特許第4,330,426号、WO89-02884号公報、WO91-08184号公報、およびWO91-03450号公報に開示されている超フッ素化材料がある。

【0093】IPSディスプレイ用の液晶混合物は、好ましくは、式(VI)の少なくとも1つの化合物を含む：

【0094】

【化39】



(VI)

【0095】〔式中、 R^6 は、Hか、もしくは、1~15個の炭素原子を有し、置換されていないか、CNまたは CF_3 で単置換されているか、もしくはハロゲンで少なくとも単置換されているところのアルキルまたはアルケニル基であり（これらの基の中の1つ以上の CH_2 基は、それぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

【0096】

【化40】

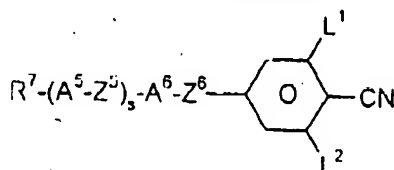


【0097】 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、または $-O-CO-O-$ により、O原子が互いに直接結合しないようにして置換されていてもよい）； A^3 および A^4 は、それぞれ独立して、（a）トランス-1,4-シクロヘキシレン基または1,4-シクロヘキシレン基であるか（このうち、更に、1つ以上の隣り合わない CH_2 基が、 $-O-$ および/または $-S-$ により置換されていてもよい）、（b）1,4-フェニレン基であるか

（このうち、更に、1つまたは2つのCH基が、Nにより置換されていてもよい）、（c）1,4-ジシクロ（2,2,2）オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、および1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルからなる群より選ばれる基であって、上記（a）および（b）の基は、1つまたは2つのフッ素原子で置換されていてもよく； Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立して、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、または単結合であるか、もしくは、 Z^3 および Z^4 基の一方は、 $-(CH_2)_4-$ または $-CH=CH-CH_2CH_2-$ であり；そしてmは、0、1、または2である〕、および/または、式（VII）の少なくとも1つの化合物を含む：

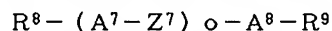
【0098】

【化41】



(VII)

【0099】（式中、 L^1 および L^2 は、それぞれ独立して、HまたはFであり、特に L^1 はF、 L^2 はHまたはFであり； R^7 は、 R^6 について定義した通りであり； A^5 および A^6 は、それぞれ独立して、 A^3 および A^4 について定義した通りであり； Z^5 および Z^6 は、それぞれ独立して、 Z^3 および Z^4 について定義した通りであり；そし



（式中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、 R^6 について定義した通りであり； A^7 および A^8 は、それぞれ独立して、 A^3 および A^4 について定義した通りであり； Z^7 は、それぞれ独立して、 Z^3 および Z^4 について定義した通りであり；そしてoは、1、2、または3である）。

てsは、0、1、または2であり、好ましくは0である）。

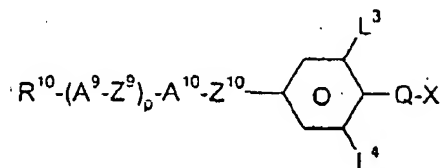
【0100】上記のIPSディスプレイ用の液晶混合物は、更に任意で、式（VIII）の少なくとも1つの化合物を含む：

（VIII）

【0101】上記のIPSディスプレイ用の液晶混合物は、更に任意で、式（IX）の少なくとも1つの化合物を含む：

【0102】

【化42】



(IX)

【0103】〔式中、 R^{10} は、 R^6 について定義した通りであり； A^9 および A^{10} は、それぞれ独立して、 A^3 お

び A^4 について定義した通りであり； Z^9 および Z^{10} は、それぞれ独立して、 Z^3 および Z^4 について定義し

た通りであり； L^3 および L^4 は、それぞれ独立して、HまたはFであり；Qは、式 $-(O)_q-(CH_2)_r-(CF_2)_s-$ のポリフルオロアルキレン基であり：（式中、 q は0または1であり； r は0か、または1から6の整数であり；そして s は1から6の整数である）；XはH、F、またはClであり；そして p は0、1、または2である】。

【0104】更に、IPSディスプレイの液晶媒体として好ましいものとしては、3,4,5-トリフルオロフェニル基を含有する少なくとも1つの化合物、好ましくは式(VI)の化合物、および／または、式(VII)の基を含有する少なくとも1つの化合物を含むものがある。具体的には、

・10から60重量%、好ましくは15から40重量%

の、式(VI)の少なくとも1つの化合物と、

・15から40重量%、好ましくは20から35重量%

の、式(VII)の少なくとも1つの化合物と、

・20から55重量%、好ましくは25から50重量%

の、式(VIII)の少なくとも1つの化合物と、そして

・0から30重量%、好ましくは20から25重量%

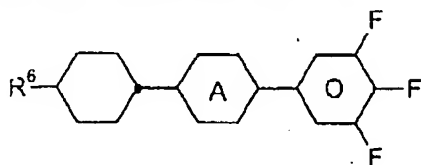
の、式(IX)の化合物と、を含むものがある。

【0105】IPSディスプレイ用の液晶混合物で特に好ましいものとしては：

・式(VIa)および(VIb)から選ばれる少なくとも1つの化合物と；

【0106】

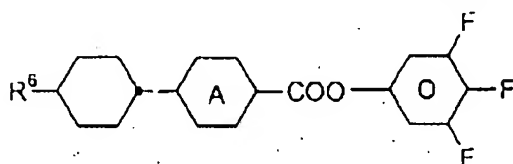
【化43】



VIa

【0107】

【化44】

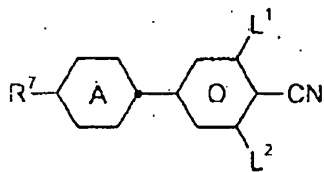


VIb

【0108】・式(VII1)、(VII2)、(VI13)、および(VII4)から選ばれる少なくとも1つの化合物と；

【0109】

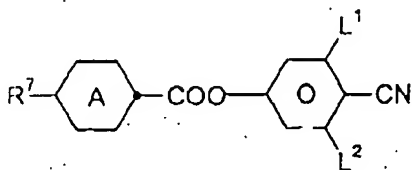
【化45】



VII1

【0110】

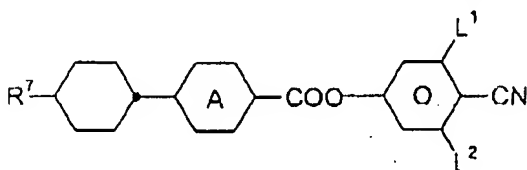
【化46】



VII2

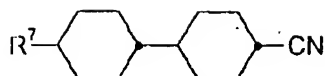
【0111】

【化47】



VII3

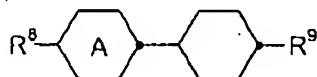
【0112】



【化48】

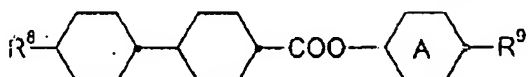
VII4

【0113】・所望であれば、式(VII Ia)、(VII Ib)、および(VII Ic)から選ばれる少なくとも1つの化合物と:



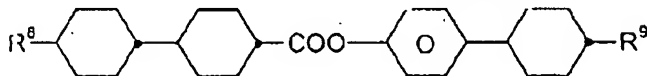
VIIa

【0115】



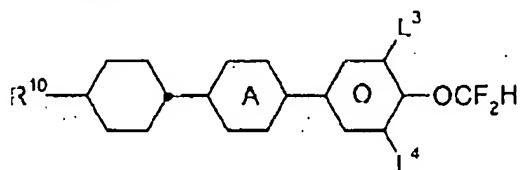
VIIb

【0116】



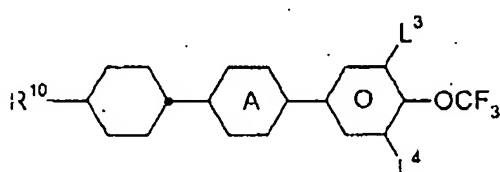
VIIc

【0117】そして、
・所望であれば、式(IXa)および(IXb)から選ばれる少なくとも1つの化合物と:



IXa

【0119】



IXb

【0120】を含むものがある(上記式中、

【0121】

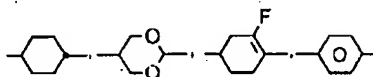
【化54】



【0122】は、それぞれ、

【0123】

【化55】



【0124】または

【0125】

【化56】

【0126】であり;そして、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、L¹、L²、L³、およびL⁴は、それぞれ上記した通りである)。

【0127】本発明によるIPSディスプレイで用いる具体的な液晶混合物としては、WO第96-23851号に開示されているものがある。

【0128】上記した種類の好ましいLC混合物は、ドイツ国ダルムシュタット所在のMerck KGaA社より、Licristal (登録商標)として市販されている。

【0129】

【実施例】以下の実施例により本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【0130】用語解説

・PMDA: ピロメリト酸二無水物
 ・BPDA: 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
 ・BTDA: 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物
 ・6FDA: 2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物
 ・ODPA: オキシジフタル酸二無水物
 ・DAD: 2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン
 ・DAM: 2,4,6-トリメチル-m-フェニレンジアミン
 ・MPD: m-フェニレンジアミン
 ・Rf⁸MPD: 5-ペルフルオロオクチル-m-フェニレンジアミン
 ・Rf¹⁰MPD: 5-ペルフルオロデシル-m-フェニレンジアミン
 ・Rf⁸DAM: 5-ペルフルオロオクチル-1,3-ジアミノメチレン
 ・TFMO-BA: 4'-トリフルオロメトキシフェニル-3,5-ジアミノベンズアミド
 ・TMB: 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニル
 ・FDA: 9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン
 ・1,5-DAN: 1,5-ジアミノナフタレン
 ・MED: 3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン
 ・NMP: N-メチルピロリドン
 ・GPC Mw: ゲル浸透クロマトグラフィーにより決定した重量平均分子量(ポリスチレン標準品を使用)
 ・PI: ポリイミド
 ・ITO: 酸化インジウム/スズ
 ・ZLI-2293: シアノフェニルシクロヘキサンとビフェニルシクロヘキサンとの液晶混合物で、透明点(clearing point)が85℃、誘電異方性が10(1KHz, 20℃)、光学異方性が0.1322(20℃、589nm)、通常屈折率が1.4990、および異常屈折率が1.6312のもの(ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社製)
 ・ZLI-4792: フェニルシクロヘキサンのような2環化合物と、ビフェニルシクロヘキサンのような3環化合物と、シクロヘキシルビフェニルシクロヘキサンのような4環化合物とを含む末端フッ素化液晶化合物からなる液晶混合物で、クリアリング点が92℃、誘電異方性が5.2(1KHz, 20℃)、光学異方性が0.0969(20℃、589nm)、通常屈折率が1.4794、および異常屈折率が1.5163のもの(ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社製)

・MLC-6601: 主として、末端フッ素化エステル化合物を有するとともに直接結合化合物を含有するフッ素化液晶化合物と、誘電違法性の低い低級デルタnアルケニル化合物とからなる液晶混合物(ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社製)

・MLC-6614: エステル結合化合物を含む誘電的に正のフッ素化化合物と、低複屈折性のジアルキル化合物を含む末端シアノ置換フェニルシクロヘキサン(ペンゾニトリル)とからなる液晶混合物(ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社製)

傾斜角の測定

傾斜角の測定は、G. Baurら、Physics Letter, Vol 56 A, No. 2, 1976, p. 142-144に記載の、結晶回転法を用いて行った。

【0131】より詳細には、傾斜角は、特に明確にことわらない限りは、ドイツ国カールスルーエ所在のAutronic Melchers社より市販されている測定セットTBA 101と、ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社製のオーダーメイドの測定キットを用い、ZLI-4792で満たした50μm厚の平面について行った。測定は、セルのアニーリング後、すなわち液晶が等方状態となるまで加熱した後、20℃の温度で実施した。セルの製造は、以下の実施例1に更に詳細に記載する。He-Neレーザー・ビーム(633nm)の干渉シグナルを、回転する異方性液晶セルの入射角関数としてモニターした。傾斜角を、633nmにおける液晶の屈折率を考慮しながら、干渉パターンの特長角から決定した。

【0132】電圧保持比(VHR)の測定

電圧保持比の測定は、ドイツ国ダルムシュタットのMerck KGaA社、T. Jacobら、Physical Properties of Liquid Crystals, VIII Voltage Holding Ratioに記載されているようにして行った。

【0133】より詳細には、電圧保持比の測定は、Autronic Melchers社(ドイツ国カールスルーエ)のVHR M 100を±1ボルト、60Hzのリフレッシュ速度、64μsパルスの持続および測定/サイクルで用い、90°のねじれ配向で5または6μm厚の平面セルについて行った。セルの製造は、実施例1に更に詳細に記載する。用いた液晶混合物は、特に明確にことわらない限り、Merck KGaA社製のZLI-4792であった。セルをサーモスタットで調温して、20℃から数分後に100℃とした。

【0134】残留するDC(RDC)の測定

残留するDCの測定は、いわゆる「ちらつきのない」方法で行った。この測定技術において、ZLI-4792で満たしたテスト用セルを、60℃のMettler加熱載物台(FP80)にのせた。加熱した載物台は、Leitz Orthoplan偏光顕微鏡と組み合わせて用いた。テスト用セルを、Wavetek(275型)関数発生器を用いて制御した。光のスルーブットは、顕微鏡の光学ビームの通り道

に配置したフォトダイオードでモニターした。テスト用セルは、まず、 $\pm 3\text{V}$ の矩形波、 30Hz 、 $+3\text{V}$ DCのオフセット電圧で数分間制御した。この数分の「バーンイン (burn-in)」時間の後、 $+3\text{V}$ DCのオフセット電圧を切った。得られるちらつきをモニターし、ちらつきが見えなくなるまでDCオフセット電圧を上げた。この補足電圧を、残留するDC電圧とした。

【0135】以下の実施例で得られる傾斜角、電圧保持比、および残留DCのすべての測定値は、特に明確にことわらない限り、2つの異なるテスト用セルを少なくとも2回別々に測定した値の平均である。実施例に記したすべての物理学的データは、特にほかの温度を明確に記さないかぎり、 20°C の温度で得られるものである。

【0136】(実施例1) 機械的攪拌機と窒素の入口および出口を備えた 100ml の反応釜に、 2.0258g (0.0123mol)のDAD、および 22.2g のNMPを入れた。ジアミンが溶解した後、 3.9742g (0.0123mol)のBTDAを加え、 2g のNMP (NMPの合計は 23.2g)で洗浄した。反応混合物を窒素雰囲気下、室温で一晩攪拌した。無色の粘稠なポリ(アミド酸)溶液が得られた(GPCによる重量平均分子量は $313,000$)。この溶液に、 3.5ml

(3.8g)の無水酢酸と 1.6ml (1.6g)のピリジンを加えた。混合物を 50°C で3時間加熱し、次いで室温で一晩攪拌した。この溶液を、徐々に、かつ激しく攪拌しながら、大過剰の脱イオン水 ($18\text{M}=\text{抵抗率}$)に加えることによって、ポリマーを白色の繊維状固形樹脂として沈殿させた。この樹脂を脱イオン水で繰り返し洗浄し、濾過により単離した後、真空下、 50°C および 80°C で乾燥した。 3g の樹脂を 97g のブチロラクトンに溶解し、 1.0ミクロン のフィルターで濾過した。

【0137】この希釈したPI溶液を、7インチ×7インチのITO被覆ガラス板 (Corning 7069、アルカリを含まないガラス)上にスピン被覆した。次いで、PI被覆ガラス板を 100°C のホットプレート上に1分間置き、エア・オープン内で 180°C 、90分硬化させた。硬化膜について、 200W の金属ハロゲン化物ランプ

【0138】

【外2】

(Dr. Hönle GmbH、長波長紫外線)

【0139】を用い、UV偏向ホイール (B+Wフィルター、P-UV2)を通して、 4cm の距離をおいて表面に対し 90° の角度で5分間照射した。傾斜角を測定するために、2枚の被覆ガラス板と、対向する配向膜を組み合わせ、それぞれの配向が互いに逆平行になるようにした。ガラス板のあいだには、板の縁にのせたUV硬化性接着剤にガラス繊維を導入し、次いで接着剤を硬化させることによって、 $50\mu\text{m}$ の隙間を作った。接着剤中に小さなギャップを2つ残し、セルの充填

用とした。液晶混合物を、毛管現象によりガラス板のあいだのギャップに充填した。完成したセルを 120°C のオープン内に20分間置き、LC混合物を完全に等方性にした。次いで、このテスト用セルを冷却し、室温で12時間保存して傾斜角を測定した。電圧保持比と残留DC測定のために、上記の被覆板ガラスを、それぞれの配向が互いに垂直になる (90° ねじれる) ようにして組み立てた。ガラス板間の隙間は、板の縁にのせた接着剤にガラス繊維を導入し、次いで接着剤を硬化させることによって、 $6\mu\text{m}$ とした。小さな充填穴を2つ残し、セルの充填用とした。液晶混合物を、毛管現象によりガラス板のあいだのギャップに充填した。活性域 (ITOで被覆した領域) は 1cm^2 であった。

【0140】配向層としての、実施例1のポリイミドを含む液晶テスト用セルと、液晶混合物としてのZLI-4792 (ドイツ国ダルムシュタット所在のMerck KGaA社製)は、目視で良好な配向を呈し、ディスクリネーションがなく、初めの傾斜角が 0° であった。テスト用セルを 150°C 、1時間後処理した後も、傾斜角は 0° であった。 99.2% と高い電圧保持比 (100°C 、5分後)と、 30mV と低い残留DC (RDC)も得られた。結果を表1に示す。

【0141】これらの特性は、 80°C で4時間保存した後も維持された。

【0142】(実施例2) 実施例1と同様にして、別のポリイミド (BTDA/6FDA/DAD)を調製し、液晶ディスプレイの通常の入射条件下で照射したのち、フォト配向層として評価した。表1に、このポリマーの組成と、傾斜角、電圧保持比 (VHR)、および残留DC (RDC)を示す。このフォト配向層が呈したのは、液晶の適度な配向のみであった。目視では、著しいディスクリネーション (多少の誤配向領域を含む) が観察された。

【0143】傾斜角は 0° であった。昇温したのち (120°C で20分)、配向は乱れてきた。それは、信頼できる傾斜角の値を決定するには乱れ過ぎであった。

【0144】(実施例3) 機械的攪拌機と窒素の入口および出口を備えた 100ml の反応釜に、 2.9845g (0.0187mol)のDAD、 0.7197g (0.0014mol)のRf[®]MPD、および 36g のNMPを入れた。ジアミンが溶解した後、 6.2958g (0.0195mol)のBTDAを加え、 4g のNMP (NMPの合計は 40g)で溶かし込んだ。反応混合物を窒素雰囲気下、室温で一晩攪拌した。無色の粘稠なポリ(アミド酸)溶液が得られた(GPCによる重量平均分子量は $293,000$)。この溶液に、 5.5ml (6.0g)の無水酢酸と 2.5ml (2.5g)のピリジンを加えた。混合物を 50°C で3時間加熱し、次いで室温で一晩攪拌した。この溶液を、徐々に、かつ激しく攪拌しながら、大過剰の脱イオン水 ($18\text{M}=\text{抵抗率}$)に加える

ことによって、ポリマーを白色の繊維状固形樹脂として沈殿させた。この樹脂を脱イオン水で繰り返し洗浄し、濾過により単離した後、真空下、50℃および80℃で乾燥した。3.02gの樹脂を98.5gのブチロラクトンに溶解し、1.0ミクロンのフィルターで濾過した。

【0145】このPI溶液を用いる以外は実施例1に従

い、光配向した配向層を得、試験した。結果は良好で、配向は安定していた。照射角を90°から45°に変えることにより、傾斜角が0°から3°まで大きくなった。

【0146】

【表1】

実施例 番号	モノマー (モル%)	照射時間 (分) ±1	入射角 (度)	傾斜角 (最初) (度)	傾斜角(度) (80℃/ 4時間 加熱処理)	VHR (5分、 100℃) (%)	RDC (mV)
1	BTDA/DAD (100/100)	5	0	0	0	99.2	30
2	BTDA/6FDA/DAD (50/50/100)	5	0	0	0	99.2	30
3	BTDA/DAD/ R/SJAM (100/93/7)	5	0	0	0	98.5	60
		5	45	3	2	98.5	60

【0147】*1 UV強度(偏光; 365nm): 10
mW/cm²

【0148】

【発明の効果】本発明の液晶ディスプレイは、0度から

5度、好ましくは0から2度の傾斜角を有し、その角度が比較的高いLCD作動温度においても、また不都合な条件下で保存した後でも維持されることを特徴とするものである。

フロントページの続き

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフツング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschräe
nkter Haftung
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250
Frankfurter Str. 250,
D-64293 Darmstadt, Fed
eral Republic of Ge
rmany

(72)発明者 ブライアン カール オーマン

アメリカ合衆国 19711 デラウェア州
ニューアーク トレモント コート 20

(72)発明者 メルヴィン ビー. ザスマン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州
ウィルミントン エビング ロード 2627

(72)発明者 ベルンド フィエブランツ

ドイツ ミュンスター-アルトハイム キ
ルヒシュトラーセ 64839

(72)発明者 エドガー ボーム

台湾 タイペイ ペイトウ 13 エフエヌ
01 カン クエン ロード レーン 167